

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭52-91050

⑪Int. Cl.²
C 08 L 11/02
C 08 C 1/02
C 08 K 5/19 // CAM
C 08 F 2/24
C 08 F 136/18
C 08 F 236/18
C 09 J 3/12

⑫日本分類
25(1) B 221
25(1) A 121.1
25(1) A 29
24(5) B 622

⑬公開 昭和52年(1977)8月1日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭凍結及び解凍に対して安定なポリクロロブレンラテックスの製造方法

⑮特 願 昭52-4490
⑯出 願 昭52(1977)1月20日
優先権主張 ⑰1976年1月22日 ⑯西ドイツ国
⑯P 2602353.0
⑰発明者 ハンス・ユルゲン・ペッテルカ
ウ
ドイツ連邦共和国ブルシャイト

・ノイエンハウス24

⑰発明者 ルドルフ・ホムバッハ
ドイツ連邦共和国ケルン80ロツ
ゲンドルフ・ストラッセ63

⑯出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシ
ヤフト
ドイツ連邦共和国レーフエルク
-ゼン(番地なし)

⑰代理人 弁理士 小田島平吉
最終頁に続く

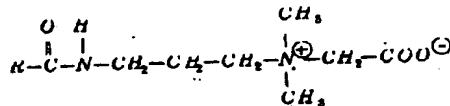
明細書

1. [発明の名稱]

凍結及び解凍に対して安定なポリクロロブレンラテックスの製造方法

2. [特許請求の範囲]

1. 重合体100重量部を基準として、式



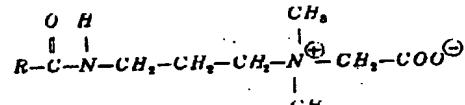
[式中、Rは7~18個のC原子を有する飽和又は不飽和の分岐又は直鎖状アルキル基を表わす]

のペタイン8~10重量部を含有するポリクロロブレンラテックス。

2. 凍結及び解凍の条件下に安定なポリクロロブレンラテックスの製造方法であつて、クロロブレンと共に甘しうるコモノマー80重量部まで適宜含有して

いてもよいクロロブレンを、モノマー100重量部当り水90~180重量部を含有する水性アルカリ性溶液中で、不均化アビエチン酸のアルカリ金属塩及び又は6~25個のC原子を有する脂肪酸のアルカリ金属塩並びに非イオン性乳化剤の存在下にラジカル重合させることより成り、その

重合体100重量部を基準として、下記式



[式中、Rは7~18個のC原子を有する飽和又は不飽和の分岐又は直鎖状アルキル基を表わす]

のペタイン8~10重量部を、重合の前、重合期間中又は重合後に入れる、ことを特徴とする方法。

3. 0~60℃の温度で重合を行なう特許請求の範囲第2項記載の方法。

4. 5~80℃の温度で重合を行なう特許請求の範囲第3項記載の方法。

5. ペノマーの50~95%を反応せしめる特許請求の範囲第2~4項のいずれかに記載の方法。

6. 美術例2又は8に附して実質的に後記した特許請求の範囲第2項記載の方法。

7. 特許請求の範囲第2~6項の何れかに記載の方法により製造されたものであるポリクロロブレンラテックス。

8. 特許請求の範囲第1又は7項記載のポリクロロブレンラテックスを含有して成る接着剤。

8. [発明の詳細を説明]

本発明は、両性化合物の分離のため、凍結及び解凍の条件下に安定なポリクロロブレンラテックスの製造方法に関する。

ポリクロロブレンラテックスは、接着剤混合物の製造用出发物質として使用するのに特に適して

特開昭52-91050 (2)

いる。かかる混合物の製造及び使用は、たとえば、

John C. Carl, E. I. Du Pont de Nemours

& Co. (Inc.), Wilmington, Delaware, EC

による本 "Neoprene Latex" 及び Journal

"Gummi, Asbest, Kunststoffe 1973",

No. 5~7, pages 894~898, 494~

508及び574~582中に記載されている。

或る分野の用途、たとえば建築工業及び日曜大

工 ("do-it-yourself" trade) において、ポ

リクロロブレンラテックスをベースとする接着剤

は優れた粘着特性を有するのみならず凍結及び解

凍の条件下に安定なままであることを必ぜとする。

これは、水性ポリクロロブレン分散液をベースと

する接着剤が耐霜性であり且つ凍結 (たとえば

-80℃) 及び解凍の繰り返しに対して損害をう

けることなく耐え得るべきであることを意味する。

特定の安定剤を含まないポリクロロブレンラテ

ックスは、通常10℃以下に冷却されると場合に高
温に粘性となりそして凍結点近くの温度でペース
トになる。

凍結及び解凍の条件下に安定なポリクロロブ
レンラテックスの製造は、"Neoprene Latex",
第11及び12頁並びに111頁以下に既に記載さ
れている。

それによれば、凍結及び解凍抵抗性接着剤ラ
テックスの混合物は、20重巻までのメタノ
ールを含有する。

かかる接着剤を乾燥する場合に、通常のメタノ
ールは主として周囲の大気中に逃散する。これは
毒物学的理由及び工場衛生上の理由で有害である。
メタノールの最大仕事場所濃度 (maximum work
place concentration) は、たとえば200
ppm*である。

*) 医学的有害工業物質の最大仕事場所濃度 (M

AK値) 1974. ドイツ調査連合会の医学
的有害工業物質調査委員会による報告X

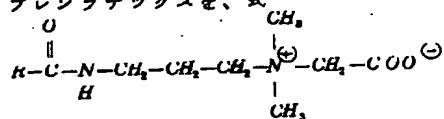
(Deutsche Forschungsgemeinschaft,
58 Bonn-Bad Godesberg 1, Kennedy-
allee 40)。

凍結及び解凍に対して安定なラテックスの製造
に対して、オキシエチル化合物も又文献中に推奨
されている (Houben-Weyl, "Methoden der
organischen Chemie", 4th Edition,
Volume XV/1; "Makromolekulare
Soffe", part 1, 発行者 Georg Thieme Verlag,
Stuttgart 1961, 474頁以下; F. Hölscher
"Dispersionsen synthetischer Hochpolymer"
Part 1, Springer Verlag, Berlin,
Heidelberg-New York 1969, pp. 84,
64, 65)。

これらの非イオン性化合物、たとえば少なくと

も10個の酸化エチレン単位を含有するアルキルフェノール、によりポリクロロブレンラテックスを耐寒性にするためだけ、高濃度の上記化合物を使用することが必要である。これは塗装特性に対して有効な効果を有する。

驚くべきことに、凍結及び解凍に対して安定であり且つ損害を受けることなく少なくとも8回-80℃に冷却し、次いで20℃で解凍することができ、且つ良好な接着剤特性を有するポリクロロブレンラテックスを、式



〔式中、 N は7~18個のジ原子を有するアルキル基を表わす〕

の化合物の使用により得ることができる。

かくして、本発明は、凍結及び解凍の条件下に安定なポリクロロブレンラテックスの製造方法を

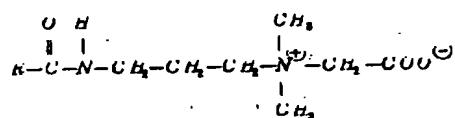
著者部の旨において使用することを特徴とする。

下記のものは好適な飽和及び不飽和のアルキル基の例である：

対応する酸から有機酸基COOHの除去により生成された、カブリル酸、カブリノン酸、ミリスチン酸、バルミチン酸及びステアリン酸の残基；フィッシャートロブシユ法により製造されたバラフィン、対応する酸から誘導された、 H^{\oplus} -ドデシレン酸、バルミトレイン酸オレイン酸、リノール酸及びリノレン酸の残基である。

上記したベタイン類は文献（ウルマン、第8版、第4巻、第884~886頁、第18巻、第788頁、第4版、第10巻、見出し“emulsions”；Ullmann's Encyclopädie der technischen Chemie, published by Urban and Schwarzenberg, Munich, Berlinからのすべての引用）において知られている。

提供するものであり、この方法は、クロロブレンと共に台し他のコモノマー80重量部まで適宜含有していくよいクロロブレンを、モノマー100重量部当り水90~180重量部を含有する水性アルカリ性化合物中で、不均化アビエチン酸のアルカリ金属塩及び/又は6~25個のジ原子を有する脂肪酸のアルカリ金属塩並びに非イオン性乳化剤の存在下にラジカル重合させることによりなり、その結果台体、100重量部を基準として、下記式



〔式中、 N は7~18個のジ原子を有する飽和又は不飽和の分岐又は直鎖状アルキル基を表わす〕

のベタインを8~10重量部、時ましくは4~8

本発明に従つて使用されるベタインは、通常の方法により製造された強く結晶性のラテックスに加えてもよく又はそれらはラテックスの製造期間中不均化脂肪酸、場合により脂肪酸と一緒に乳化剤として加えることができる。

ラジカル開始剤を用いて水性アルカリ性エマルジョン中でのクロロブレンの重合は長い間知られていたことであり、そして溶媒法又は非連続法により行なうことができる。

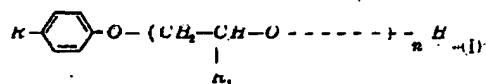
クロロブレンは、80重量部までの適当なモノビニル化合物（たとえば、アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、ビニルビリジン、ステレン及びビニルトルエン）並びに適当なジエン化合物（たとえば、ブタジエン-（1,3）、1-クロロブタジエン-（1,3）及び2-クロロ-8-メチル-ブタジエン-（1,

3)) と共に重合させることができ。)

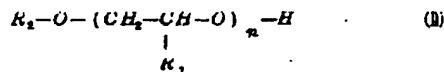
本発明に従ウラテックス製造方法は、英國特許明細書第 1,094,821 号に記載された方法に基づくものであつた。

この方法において使用した不均化アビエチン酸のアルカリ金属塩は、たとえばそのナトリウム塩又はカリウム塩であることができる。不均化アビエチン酸自体及びその製造については、米國特許明細書第 2,154,629 号及び第 2,201,287 号に記載されている。それらは、たとえば、ロジンの如き木質樹脂の不均化により得ることができる。このアルカリ金属塩はモノマー 100 重量部当り 8 ~ 8 重量部、好ましくは 3.5 ~ 4.5 重量部の量において加えることができる。

飽和及び/又は不飽和の脂肪酸のアルカリ金属塩は、たとえば、それらのナトリウム又はカリウム塩であつてもよい。下記のものは、6 ~ 25 個



〔式中、R は直鎖状及び/又は分岐状 C₁ ~ C₂₀ アルキル基、~~---~~ はカルボキシル基、~~---~~ はフェニル基及び/又はアルキル基中に 1 ~ 20 個の O 原子を有する直鎖基 R 上に 1 回又は 2 回以上アルキル置換されたフェニル基を表わし、そして R₁ は水素原子又はメチル基を表わし、そして n は 1 ~ 80 の数を表わす〕



〔式中、R₁ は 10 ~ 80 個の C 原子を有する直鎖状及び/又は分岐状飽和及び/又は不飽和アルキル基を表わし、そして R₁ 及び n は前記した意味を有する〕

特開昭 52-91050(4) の O 原子を有する脂肪酸の例である：カブロニ酸、カブリル酸、カブリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、バルミチン酸、ステアリン酸、アラキシ酸、ベヘン酸、カブロレイン酸 (caproic acid)、ラウロレイン酸、オレイン酸、エライジン酸、エイコセン酸、エルカ酸、及びリノール酸。上記脂肪酸塩はモノマー 100 重量部当り 0 ~ 8 重量部、好ましくは 0.5 ~ 1.5 重量部の量で加えることができる。

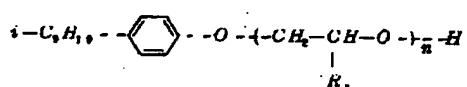
非イオン性乳化剤は、ラテックスに良好なコロイド安定性を付与する。それらは、好ましくはモノマー 100 重量部当り 0.5 ~ 1.5 部の量において使用する。

下記の種類の化合物が特定の例として挙げられる：

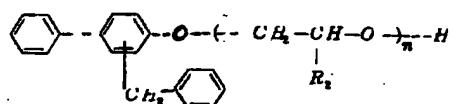
a) 下記式 (I) 及び (II)

の置換フェノール又はアルコールのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加体。

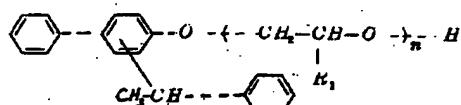
下記のものは個々の例である：



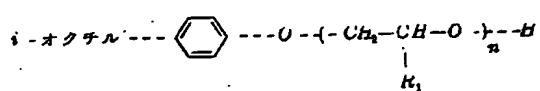
〔式中 n は 2 ~ 80 である〕



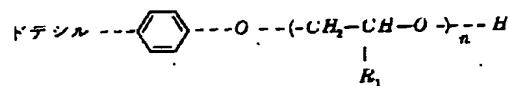
〔式中 n は 2 ~ 80 である〕



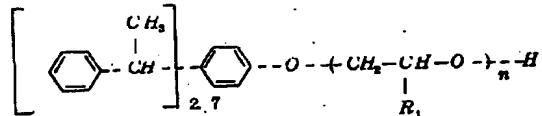
〔式中 n は 2 ~ 80 である〕



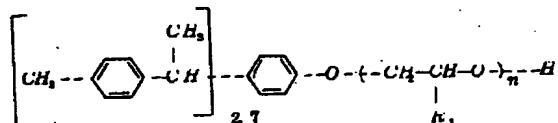
(式中nは2~80である)；



(式中nは2~80である)；



(式中nは2~80である)；



(式中nは2~80である)；

ましくは10より大きいpH、最も好ましくは10~12のpHであることを必要とする。ラテックスを高いコロイド安定性に調節するために、0.5~1.5重量部(モノマー100部を基準として)の増粘剤として、非イオン性乳化剤を使用するのが特に好適である。

モノマーは、その50~95%が単台するまで一般に反応させる。ラテックスの固形分を、通常、使用する水の量(モノマー100重量部当たり80~180重量部)に依存して80~50重量%の間で変化する。

未反応有機化合物の、たとえは50°C及び20トルの絶対圧で水蒸気蒸留により除去することができる。重合体の構造及び性質は、メルカブタン、キサントゲンジスルフィド、ヨウ化ベンジル及びヨードホルムの如き公知の変性用化合物の添加により広い範囲内で変えることができる。

他の例に、セチルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、デシルアルコール又はオレイルアルコールとエチレンオキシド又はプロピレンオキシドとの反応生成物であり、ここでアルキレンオキシド単位の数は各場合2~80である。

この方法に使用する重合開始剤は遊離基を生成する公知化合物、たとえば、過酸化水素、過硫酸の水溶性塩、有機過酸化物(アーメンタンヒドロ-バーオキシド、過酸化ベンゾイル、ラウリルバーオキシド、tert-ブチルヒドロバーオキシド)であり、そして西ドイツ公告公報第1,097,689号に従うホルムアミジンスルフィン酸を使用するものが特に好適である。

重合は0~60°Cの温度で行なうことができ、そして好ましくは5~30°Cで行なう。

前記した乳化剤系の使用は、エマルジョンが好

本発明と実施例により更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

下記の実験において出発物質として使用するモノマー、フェノチアジン約20~50g/pdにより自発重合に対して安定化されたクロロブレン、又はモノマーの対応する混合物である。

固形分は、120°Cの真空乾燥用糊付乾燥器中で予め重合測定した試料から水及び他の揮発性成分を除去することにより決定する。乾燥した試料の重合を決定し、そして固形分もとの試料の重量を基準とした百分率として与える。

実験例 1 (ベタインを加えない場合の比較例)

英國特許明細書第1,094,821号に記載の反応混合物と殆んど同じベースの反応混合物から、高濃度に結晶性の重合体を製造した。

下記組成物のエマルジョンを窒素雰囲気中で重

合した：

クロロブレン	100重錠部
ル-ドテシルメルカバタン	0.15 "
脱 塩 水	140.00 "
不均化アビエチン酸のナトリウム塩 (固形分70重量%)	6.0 "
カセイソーダ	0.6 "

ナフタレンスルホン酸
及びホルムアルデヒド
の縮合生成物のナトリ
ウム塩

ペルオキソ二硫酸カリウム

ホルムアミジンスルホン酸の2%水溶液を反応
物に連続的に加えて10℃で前日を行なう。

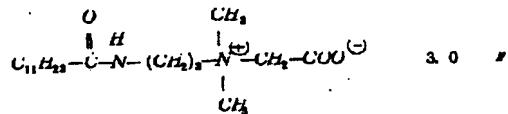
6時間後に所望の転化率75%が達成された。
残留モノマーは20トルの圧力での水蒸気蒸留に
より除去した。米国特許第2,405,724号に従
うアルギン酸ナトリウムの1.5%水溶液の添加に
よりラテックスを濃縮(condense)した。クリー

のベタイン8重錠部(錠台体100部を基準とし
て)を、激しく攪拌しながら脱塩したラテックス
に加えた。

1.0%酢酸によりpH7に調節後、ラテックス
を実験例1に記載のクリーミングにより濃縮した。

実験例8

脱 塩 水	120.0 重錠部
不均化アビエチン酸のナトリウム塩 (70重量%)	1.0 "
オレイン酸	1.0 "
カセイソーダ	0.8 "
下記樹脂のベタイン	



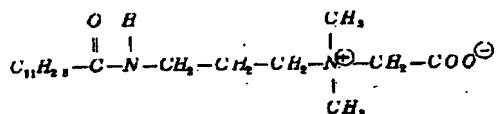
ミンク剤の最適量は予備試験により前もつて決め、
そして約3.0重量%の固形分を有するラテックス
1錠当り1.5%アルギン酸塩溶液100%である
ことが見出された。

クリーミングの後、ラテックスは約5.6重量%
の固形分を有していた。

イ-ノニルフェノールと20モルのエチレンオ
キシドとの付加体の10%水溶液を、攪拌しながら
ラテックスに加え、その結果イ-ノニルフェノ
ールと20モルのエチレンオキシドとの付加体
10部を錠台体100部に加えた。

実験例2

水酸化ナトリウムによりpH12.5に前もつて
調節した8.0%水溶液の形態における、下記式



ナフタレンスルホン酸とホ
ルムアルデヒドとの縮合生
成物

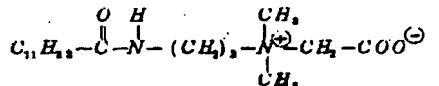
0.8 重錠部

イ-ノニルフェノールと 1.0モルのエチレンオキシ ドとの縮合生成物	1.0 "
ペルオキシ二硫酸カリウム	0.08 "
クロロブレン	100.0 "
ジエチルキサントグニス ルフィド	0.40 "

2%水性ホルムアミジンスルファン酸溶液を活性
化剤として使用した。それを反応混合物に連続的
に加えた。

5時間後にモノマーの8.0%の転化率が達成さ
れた。モノマーを除去することにより反応を停止
させた。

下記のベタイン8重錠部



(車台体 100 重音部を基準として)を pH 12.5 の 8.0% 水溶液の形態で脱ガスしたラテックスに加えた。

ラテックスの試験

1.5 μ のメッシュの馬尾製の細かい網 (hair sieve) を使用して凝固に対する試験を行なつた。

得られたラテックスは 1 ヶ月にわたり沈降を示さなかつた。

凝結及び解凍に対する安定性

凝結及び解凍に対する安定性を決定するために、-8.0 °C に保持した冷蔵庫にラテックスを入れた。この温度で 12 時間貯蔵した後、ラテックスを室温で解凍した。次いでこれを、細かいメッシュの布を通して通過することによって凝固物の存在を試験した。この試験を 8 回繰り返した。

接着性

接着性を試験するために、下記の標準配台を用

6) Wolff Walsrode AG, Walsrode-Bomlitz 触圧接着力

触圧接着力なる用語は、接着剤で被覆された二つの材料が短時間互いに重しつけられる時に即座に固まる結合を意味する。触圧接着力は接着剤を塗布した後短時間のみ [オープンアセンブリータイム (open assembly time)] 存在する。この時間の長さを決定するために、0.2 mm の隙間を形成するように巻かれたドクターワイパーを有するフィルムドローリング装置を使用して、250 g/mm² の重量の木材不含有ボール紙に幅 5 mm のストリップを形成するように上記接着剤を塗布する。これらの接着剤被覆物を 20 °C 及び 65% 相対湿度に保持されているチャインバー内に貯蔵する。接着剤フィルムの塗布後種々の間隔で、2 つのかかるストリップを、試験装置のテーブルにこの目的で設けられたくぼみ中で、接着剤フィルムを接触

特開昭52-91050(7)
いて、実例 1 に記載のラテックスを一般用感压接着剤に構成した。

ラテックス 1.8 1.8 重音部 (固形分 5.5.0 重音部 %)

2.0% Emulvin-W 液体¹⁾ 2.0 重音部

5% Vultamol 液体²⁾ 中 8.8%

の割合で乳化された ZnoAktiv³⁾ 7.5 重音部

Vulkanox KSM-EM⁴⁾ 8.8% 6.0 重音部

Dressinol 1.5⁵⁾

5.0.0 重音部

1.0% メチルセルロース M C

5.0 S %

0-5.0 重音部

1) Bayer AG Leverkusen

2) Bayer AG Leverkusen

3) BASF, Ludwigshafen,

4) Bayer AG, Leverkusen

5) 二重化ロジンエスティルの 4.0% 分散液、

Hercules Powder, Wilmington USA

させて、互いに交差するようになく。2 例のストリップの交差点に圧力スタンプが 50 g の重量で押し付けるようになるまで、テーブルをゆつくり、と上向きに移動させる。試験スタンプの接触円板は 2.0 mm 直径を有する。圧力を正確に 1.0 秒間かける。この時間の終りに、テーブルは自動的に降下する。触圧接着力は、接着剤の層がしつかりと互いに結合する限り満足すべきものである。

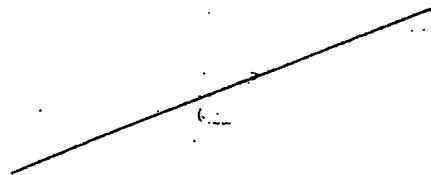
剪断強度試験

剪断強度は DIN 58278 に従つて試験する。この試験に対して、接着剤を未処理ブナ材の試験試料上に塗布する。8.0 分後、二個の試料を 2 cm の距離が重なるようにして重ね、次いで試料を 8.0 KPa/mm² の圧力で 1 分間互いにプレスする。剪断強度の決定は 1.00 mm/分のスピンドルブイード速度を使用して、引張試験機において行なう。この試験を圧力を加えた後種々の時間で行なう。

分離抵抗試験

分離抵抗試験をDIN 58274に従つて試験した。ノラ(Nora)ゴムの粗面化試験試料(Carl Freudenberg, Weinheim)により製造された)を接着剤で被覆した。80分後に、接着剤面を4分間赤外線ランプ下に活性化した。70-80°Cの温度に到達させた。次いで二個の試験試料を3×15cmの表面が異なるようにして重ね、この後それらを3.5Kp/cmの圧力下に1分間互いにプレスした。

引張試験は剪断試験に比載の条件下に行なつた。



	実施例1	実施例2	実施例3
凍結及び解凍下の安定性	良好	良好	良好
触圧接着力	180	800	800分
剪断強度 (Kp/cm)			
即座	140	260	245
1時間	140	250	240
2時間	160	270	260
4時間	17.5	29.0	30.0
6時間	21.0	34.0	34.0
24時間	30.5	40.5	46.0
9日	34.0	50.0	55.0
剪断強度 (Kp/cm)			
即座	4.2	5.8	5.6
1時間	4.2	6.0	5.6
2時間	4.2	6.0	6.6
4時間	4.2	6.0	6.6
6時間	4.2	6.0	6.6
24時間	4.2	6.0	6.6
9日	3.0	5.2	6.0

第1頁の続き

②発明者 ハインツ・エツサー
ドイツ連邦共和国ブルシャイト
・アムユング・ホルツカンプ7
同 ビルフリーント・ケラー
ドイツ連邦共和国ドルマゲン
モルトケストラツセ9